

NUEVAS APORTACIONES AL ESTUDIO DE HIDROXISULFATOS DE Fe(III): Fe(OH)SO₄ y H₃OFe₃(SO₄)₂(OH)₆ *

POR

C. PARADA CORTINA, S. LOPEZ ANDRES y O. GARCIA MARTINEZ

Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" del C.S.I.C. Madrid

Recibido el 2 de marzo de 1983

RESUMEN.—Se han sintetizado y determinado los límites de estabilidad de las fases Fe(OH)SO₄ y H₃OFe₃(SO₄)₂(OH)₆, por hidrólisis espontánea de soluciones de sulfato férrico de distintas concentraciones, ensayándose un nuevo método de síntesis para H₃OFe₃(SO₄)₂(OH)₆.

Se ha realizado además su estudio de I.R., descomposición térmica y propiedades magnéticas.

SUMMARY.—Fe(OH)SO₄ and H₃OFe₃(SO₄)₂(OH)₆ can be obtained from the hydrolysis of Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O aqueous solutions.

The limits of stability for both phases, which were characterized by chemical, X-Ray and I.R. analysis, as well as the thermal decomposition and magnetic properties of the mentioned compounds, are studied.

INTRODUCCION

Como ampliación del conocimiento de las sales básicas, que se viene desarrollando en el Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" desde 1958, se ha comenzado recientemente la investigación de las hidroxisales de metales trivalentes, entre ellos aluminio (1) y hierro.

En este trabajo abordamos el estudio de los hidroxisulfatos de hierro III, de fórmulas: Fe(OH)SO₄ y H₃OFe₃(SO₄)₂(OH)₆.

El Fe(OH)SO₄ fue sintetizado por hidrólisis espontánea de soluciones de sulfato férrico entre 75 y 200°C (2) (3) (4). El H₃OFe₃(SO₄)₂(OH)₆ es un mineral denominado "Hidroniojarosita" perteneciente a la familia de las Jarositas que responden a la fórmula general: MFe₃(SO₄)₂(OH)₆ donde M es: Na⁺, K⁺, Ag⁺, H₃O⁺, NH₄⁺ y Pb²⁺, que puede ser asimismo obtenido en el laboratorio por hidrólisis de sulfato férrico (2) (3) (5) (6) (7) (8).

Dado que estas dos fases pueden formarse con el mismo procedimiento de síntesis, nuestro propósito fue establecer de forma precisa, los límites de estabilidad de cada una de ellas. Además hemos ensayado un nuevo método de obtención para la hidroniojarosita al hidrolizar las soluciones metálicas con LiOH.

Se ha realizado el estudio de sus descomposiciones térmicas, estrechamente relacionadas, pero que en la bibliografía aparecen incompletas, así como las propiedades magnéticas de ambas.

PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis de los compuestos se ha llevado a cabo en tubo cerrado, a 120°C durante 15 días, mediante dos procedimientos

(*) Trabajo presentado a la XIX Reunión Bional de la Real Sociedad Española de Química.

diferentes: 1) Hidrólisis espontánea de soluciones de sulfato férrico, siendo el rango de concentraciones empleado desde 0,002N hasta 4N, con el fin de determinar los límites de formación de cada una de las fases objeto de este trabajo. 2) Añadiendo como agente hidrolizante LiOH a las soluciones metálicas.

Transcurrido el tiempo de envejecimiento los sólidos se separaron de sus aguas madres por centrifugación, lavándolos sucesivamente con agua destilada, alcohol etílico, acetona, y éter y secados sobre plato poroso a vacío.

La identificación de los productos se llevó a cabo mediante difracción de Rayos-X, microscopía electrónica, análisis químico, y espectroscopía IR.

Los difractogramas se realizaron en un aparato PHILIPS mod. PW 1.310, provisto de monocromador utilizando radiación K_α de cobre.

Para el examen morfológico se utilizó un microscopio electrónico SIEMENS mod. Elmiskop 102, realizándose suspensiones de las muestras en alcohol n-butílico.

Los análisis químicos se hicieron de la forma siguiente:

a) Sulfatos: mediante procedimiento gravimétrico, precipitándolos como sulfato de bario (9).
b) Fe³⁺: complexométricamente, utilizando ácido sulfosalicílico como indicador (10).

Los resultados obtenidos en el primer procedimiento, se muestran en la Tabla I, donde aparecen las fases cristalinas identifica-

TABLA I

NORMALIDAD DE LAS SOLUCIONES DE Fe ₂ (SO ₄) ₃	FASES CRISTALINAS EN LOS SOLIDOS
2 · 10 ⁻³ - 1 · 10 ⁻²	α-Fe ₂ O ₃
1 · 10 ⁻² - 8 · 10 ⁻²	α-Fe ₂ O ₃ + α-FeOOH
8 · 10 ⁻² - 2 · 10 ⁻¹	α-Fe ₂ O ₃ + H ₃ OFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
2 · 10 ⁻¹ - 1,1	H ₃ OFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
1,1 - 1,8	H ₃ OFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ + Fe(OH)SO ₄
1,8 - 4	Fe(OH)SO ₄

das, en los márgenes de concentraciones empleados, de acuerdo con los datos de difracción de RX y análisis químicos.

Los datos analíticos medios obtenidos para las dos fases objeto de este estudio, aparecen en la Tabla II.

TABLA II

	Fe(OH)SO ₄	H ₃ OFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
% SO ₄ ²⁻ teor.	32,92	39,96
% SO ₄ ²⁻ exp.	32,25	39,74
% Fe ³⁺ teor.	56,64	34,84
% Fe ³⁺ exp.	56,80	34,82
% OH ⁻ teor.	10,42	25,20
% OH ⁻ calc.	10,95	25,27

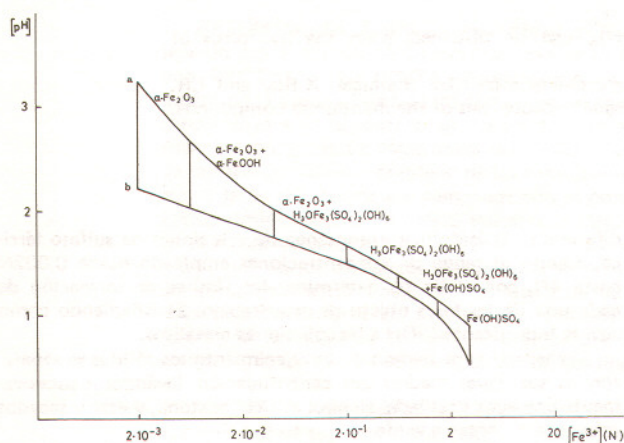


Figura 1

Curvas de variación de pH en función de la concentración de Fe³⁺: a) disoluciones iniciales, b) aguas madres.

Se han medido los pH de las soluciones iniciales y de las aguas madres, estando representados estos valores en la gráfica de la Fig. 1.

En el segundo procedimiento, las soluciones de sal férrica de distintas concentraciones, fueron tratadas con diferentes cantidades de LiOH de la misma normalidad que la sal, indicándose en la Tabla III el conjunto de experiencias realizadas y las fases cristalinas que se identificaron en los sólidos aislados.

TABLA III

% LiOH añadido	Concentración de las soluciones de Fe ₂ (SO ₄) ₃			
	0,7 N	1N	2N	3N
FASES CRISTALINAS				
5	α - FeOOH +			
10	H ₃ OFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆			
20	H ₃ OFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆			
30	α - FeOOH			

Los valores de pH medidos en este segundo procedimiento, tanto en las soluciones de partida como en las aguas madres aparecen en la Figura 2.

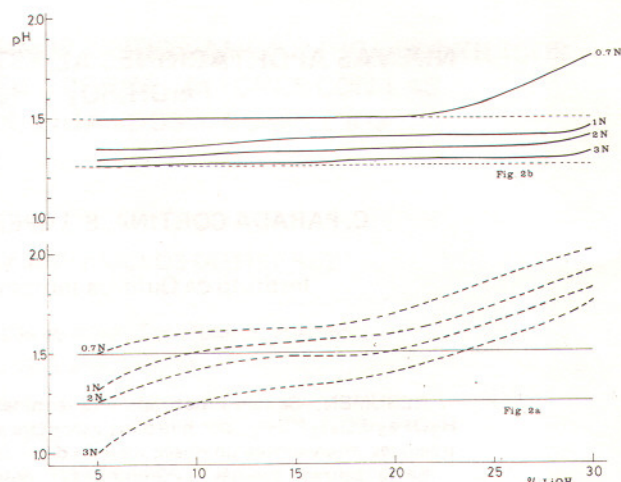


Figura 2

Curvas de variación de pH en función del % de LiOH añadido para 2a) Disoluciones iniciales, 2b) aguas madres.

Las observaciones morfológicas efectuadas en el microscopio electrónico indican que se trata de cristales opacos, gruesos, de aspecto similar, mal conformados, sin direcciones preferentes de crecimiento, apareciendo su morfología en las Figuras 3 y 4.

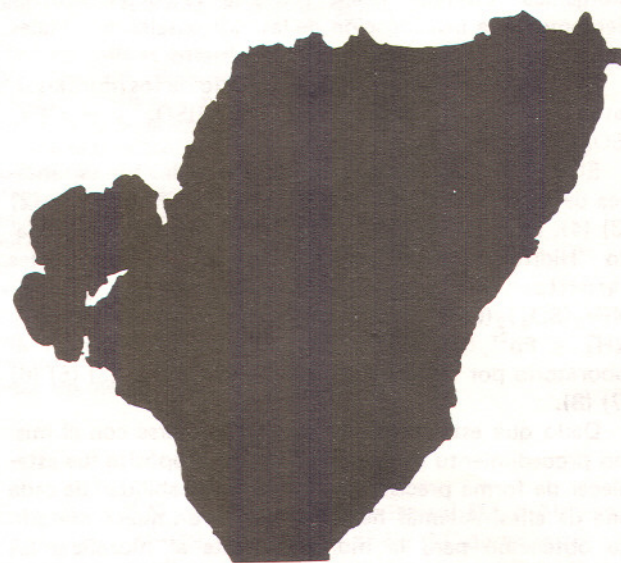


Figura 3

Micrografía del Fe(OH)SO₄. 20.000 aumentos.

Los espectros de IR se realizaron en un aparato PERKIN ELMER mod. 325, utilizando pastilla de KBr, mostrándose en las Figuras 5 y 6 los correspondientes espectros de estas fases.

La termolisis de los compuestos se llevó a cabo en una termobalanza METTLER mod. 2.000C, que registra simultáneamente TG, DTG y DTA.

Los experimentos se han realizado en atmósfera de N₂ con velocidad de calentamiento de 10° C/min.

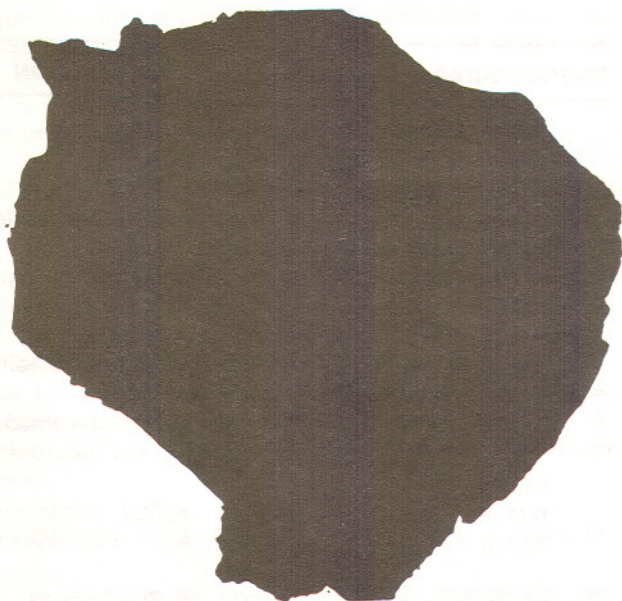


Figura 4
Micrografía de $H_3OFe_3(SO_4)_2(OH)_6$. 12.500 aumentos.

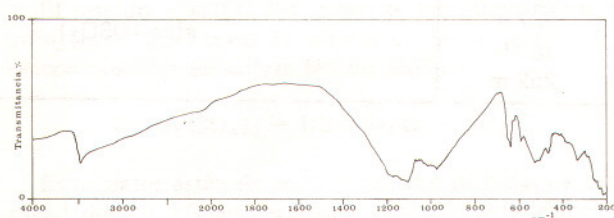


Figura 5
Espectro I.R. de $Fe(OH)SO_4$ en KBr.

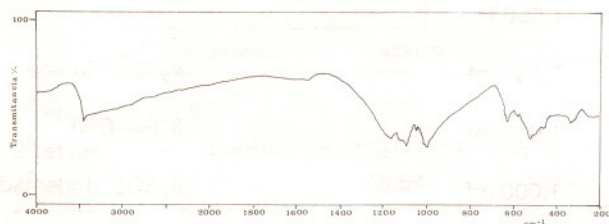


Figura 6
Espectro IR de $H_3OFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ en KBr.

En la Figura 7 aparece el termograma de descomposición de $Fe(OH)SO_4$.

En DTG, se observan dos picos con máximos a temperaturas de $358^\circ C$ y $625^\circ C$, respectivamente. En DTA aparece un primer pico endotérmico a $350^\circ C$, seguido de un pico exotérmico a $530^\circ C$ y de un pico endotérmico a $630^\circ C$.

En TG existen únicamente dos escalones correspondientes a dos pérdidas de masa.

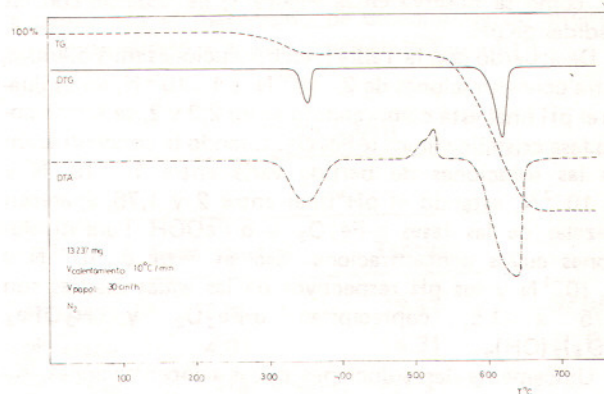


Figura 7
Termograma de descomposición de $Fe(OH)SO_4$.

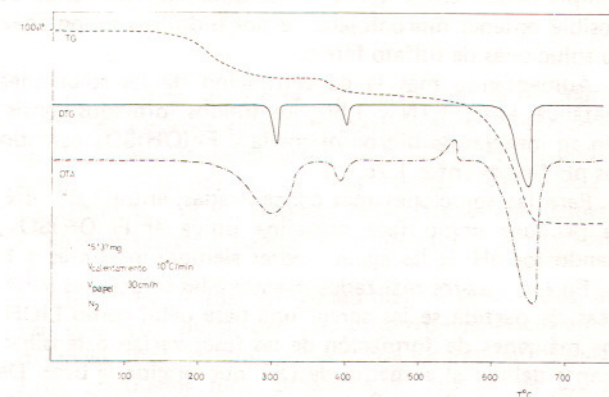


Figura 8
Termograma de descomposición de $H_3OFe_3(SO_4)_2(OH)_6$.

El termograma de descomposición de $H_3OFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ se muestra en la Figura 8, observándose en DTG tres picos cuyos máximos aparecen a $305^\circ C$, $400^\circ C$ y $670^\circ C$, respectivamente. En DTA hay dos picos endotérmicos con máximos a $295^\circ C$ y $390^\circ C$, uno exotérmico a $542^\circ C$ y un último endotérmico a $645^\circ C$.

La curva de TG pone de manifiesto tres diferentes escalones.

Todos los residuos después de cada uno de los procesos han sido identificados mediante difracción de RX, cuyos resultados se discutirán a continuación.

Se han determinado las medidas de susceptibilidad magnética a varias temperaturas, según el método de Guy en una balanza magnética que permite apreciar variaciones de peso de $5 \cdot 10^{-5} g$. En la Tabla IV se muestran los valores de susceptibilidad magnética en las dos temperaturas extremas medidas, que han permitido calcular la constante de Weiss y el momento magnético.

TABLA IV

	$T_1 (K)$	$\chi_1 (uem)$	$T_2 (K)$	$\chi_2 (uem)$	$\Theta (K)$	μ_B
$Fe(OH)SO_4$	302	$7,14 \cdot 10^{-4}$	388	$6,56 \cdot 10^{-4}$	650	6,0
$H_3OFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	300	$7,22 \cdot 10^{-4}$	453	$6,33 \cdot 10^{-4}$	227	4,0

DISCUSION

La hidrólisis espontánea de soluciones de sulfato férrico cuando se someten en tubo cerrado a temperaturas del orden de 120°C , conducen a la formación de diferentes fases cristalinas, dependiendo de la concentración de las soluciones de partida, que se hidrolizan en diferente grado, como se observa en la Figura 1, de acuerdo con las medidas de pH.

De acuerdo con la Tabla I, en disoluciones muy diluidas, entre concentraciones de $2 \cdot 10^{-3}\text{N}$ a $1 \cdot 10^{-2}\text{N}$; en las cuales el pH final está comprendido entre 2,2 y 2, se forma como fase cristalina única $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Cuando la concentración de las soluciones de partida varía entre $1 \cdot 10^{-2}\text{N}$ y $8 \cdot 10^{-2}\text{N}$, estando el pH final entre 2 y 1,75, aparecen mezclas de las fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-FeOOH}$. Para disoluciones cuyas concentraciones oscilan entre $8 \cdot 10^{-2}\text{N}$ y $2 \cdot 10^{-1}\text{N}$ y los pH respectivos de las aguas madres son 1,75 a 1,5, coprecipitan $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

Únicamente las soluciones cuyas concentraciones iniciales varían entre $2 \cdot 10^{-1}\text{N}$ y 1,1N, conducen a la formación de $\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ como fase cristalina única, estando los límites de pH para la formación de ésta, comprendidos entre 1,5 y 1,25. Sólo en este rango es posible obtener hidroniojarosita por hidrólisis espontánea de soluciones de sulfato férrico.

Aumentando más la concentración de las soluciones metálicas entre 1,1N y 1,8N, los sólidos formados consisten en mezclas de hidroniojarosita y $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ estando los pH finales entre 1,25 y 1.

Para las soluciones más concentradas, entre 1,8 y 4N, se produce como fase cristalina única el $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$, siendo los pH de las aguas madres siempre inferiores a 1.

En los ensayos realizados cuando a las soluciones metálicas de partida se les agrega una base débil como LiOH, los márgenes de formación de las fases varían ostensiblemente debido al aumento de OH^- que origina la base. De acuerdo con la Figura 2, en la que se muestran las variaciones de pH para distintas concentraciones, a las que se añade diferentes cantidades de álcali y con los resultados obtenidos a partir de difracción de RX de los sólidos formados, se puede concluir que para soluciones inferiores a 0,7N se obtiene siempre $\alpha\text{-FeOOH}$, siendo el pH final superior a 1,5. En soluciones 0,7N y hasta un 20% de LiOH se producen mezclas de $\alpha\text{-FeOOH}$ e hidroniojarosita, estando el pH de las aguas madres próximo a 1,5. Cuando la cantidad de álcali añadido es superior al 20% se obtiene siempre $\alpha\text{-FeOOH}$ con un pH final de 1,7.

Para las soluciones 1, 2 y 3N, las variaciones en los valores de pH respecto a las soluciones iniciales se mantienen siempre en el rango comprendido entre 1,5 y 1,25, cuando la cantidad de álcali añadida llega hasta el 30%, formándose en todas las condiciones hidroniojarosita como fase cristalina única.

Queda pues de manifiesto que la formación de hidroniojarosita depende de los pH de las aguas madres y está favorecida por la adición de álcali débil que satisfaga estas condiciones, de tal manera que se puede afirmar que la hidroniojarosita como fase cristalina única se forma siempre entre márgenes muy estrechos de pH, comprendidos entre 1,25 y 1,5, independientemente del proceso seguido en su obtención, de tal forma que en el primer procedimiento de la sal de partida que conducen a la formación de hidroniojarosita es muy pequeño, $2 \cdot 10^{-1}$, 1, 1N, mientras que en el segundo procedimiento y debido al efecto

TABLA V

FRECUENCIAS	ASIGNACION
3.450 f	$\nu(\text{OH}^-)$
1.165 mf 1.100 mf 1.055 f	$\nu_3\text{SO}_4^{2-}$ bidentado
1.125 mf	$\nu_3\text{SO}_4^{2-}$ iónico
1.005 mf	$\delta(\text{Fe}-\text{OH}^-)$
968 mf	$\nu_1\text{SO}_4^{2-}$ bidentado
647 h 634 m 582 m	$\nu_4\text{SO}_4^{2-}$ bidentado
616 h	$\nu_4\text{SO}_4^{2-}$ iónico
520 f	$\nu(\text{Fe}-\text{OH}^-)$
462 m	$\nu_2\text{SO}_4^{2-}$ bidentado
380 h 327 m 280 h 252 m	$\nu(\text{Fe}-\text{OSO}_3)$

TABLA VI

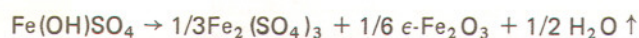
FRECUENCIAS	ASIGNACION
3.450 f	$\nu(\text{OH}^-)$
1.160 mf 1.095 mf 1.050 f	$\nu_3\text{SO}_4^{2-}$ bidentado
1.130 mf	$\nu_3\text{SO}_4^{2-}$ iónico
1.015 mf	$\delta(\text{Fe}-\text{OH})$
1.000 mf	$\nu_1\text{SO}_4^{2-}$ bidentado
642 h 630 m 580 m	$\nu_4\text{SO}_4^{2-}$ bidentado
612 h	$\nu_4\text{SO}_4^{2-}$ iónico
525 f	$\nu(\text{Fe}-\text{OH})$
460 m	$\nu_2\text{SO}_4^{2-}$ bidentado
360 h 335 m 295 h	$\nu(\text{Fe}-\text{OSO}_3)$

que introduce el álcali en el medio, los límites de concentración de la sal metálica de partida para la formación de la hidroniojarosita son marcadamente más amplios, entre 1 y 3N. Por encima de estas concentraciones ya no se obtiene hidroniojarosita como fase cristalina única.

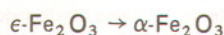
La asignación de bandas al espectro IR correspondiente al Fe(OH)SO_4 de la Fig. 5 es, de acuerdo con (11) (12), la que se muestra en la Tabla V.

En la Tabla VI se da la asignación de bandas realizadas para la hidroniojarosita a partir del espectro de IR de la Figura 6.

En la descomposición térmica de Fe(OH)SO_4 , los estudios a partir de difracción de RX de los residuos después de los correspondientes procesos, indican que el primer pico endotérmico corresponde a la descomposición del hidroxisulfato de hierro, de acuerdo con la siguiente reacción:



El diagrama de rayos-X a 560°C , después del pico exotérmico, pone de manifiesto la existencia de las fases $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, debiéndose por tanto este proceso exotérmico a la transición polimórfica:



El residuo a 750°C indica que se trata únicamente de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y por tanto la última etapa es debida a la descomposición del sulfato férrico, según:

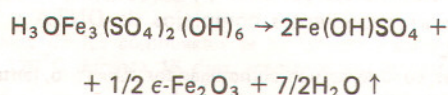


Estos datos están de acuerdo con las pérdidas de masa calculadas en TG en las etapas descritas anteriormente, observándose únicamente dos pérdidas que corresponden al primer y tercer proceso estando recogidos en la Tabla VII los porcentajes teóricos y experimentales correspondientes a estas transformaciones.

TABLA VII

	% Δm		
	Experimental	Teórico	
1ª etapa	5,80	5,33	-1/2H ₂ O
2ª etapa	transición $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		
3ª etapa	47,70	48,54	-SO ₃

En la descomposición de $\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, el estudio mediante difracción de Rayos-X del residuo a 370°C muestra la existencia de Fe(OH)SO_4 y $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, pudiéndose formular la termolisis de $\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ de acuerdo con:



Las siguientes etapas de descomposición son idénticas a las observadas para el Fe(OH)SO_4 pero a temperaturas ligeramente superiores, como reflejan las gráficas de las Figuras 7 y 8.

El Fe(OH)SO_4 es por tanto un producto intermedio de la descomposición térmica de la hidroniojarosita, que se produce por desoxidrilación parcial de ésta.

Las pérdidas de peso medidas en TG están asimismo de acuerdo con el mecanismo de descomposición anteriormente propuesto, y que se indica en la Tabla VIII.

TABLA VIII

	% Δm		
	Experimental	Teórico	
1ª etapa	13,84	13,11	-7/2H ₂ O
2ª etapa	4,61	4,31	-H ₂ O
3ª etapa	Transición $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		
4ª etapa	40,00	40,06	-2SO ₃

Los estudios anteriores que existen en la bibliografía (13) (14) sugieren a partir de consideraciones teóricas que en el proceso de descomposición del Fe(OH)SO_4 podrían formarse oxisulfatos de los tipos: $(\text{FeO})_2\text{SO}_4$ y $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$, no habiéndolos aislado experimentalmente, y que en nuestras condiciones operatorias son descartables.

Los datos de susceptibilidad magnética medidos, indican que estos materiales son antiferromagnéticos en fase paramagnética, siendo los valores de los momentos magnéticos calculados muy próximos al teórico de $5,9 \mu_B$, cuando los electrones del ion Fe^{3+} se encuentran en estado de máximo desapareamiento.

BIBLIOGRAFIA

- GUERRERO LAVERAT, A.; *Patente* 490.195 (9).
- POSNJAK, E. y MERWIN, H. E.; *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **44**, 1964 (1922).
- WALTER LEVY, L. y QUEMENEUR, E.; *Bull. Soc. Chim.*, **6**, 1947 (1966).
- JOHANNSON, G.; *Acta Chem. Scand.*, **16**, 1234 (1962).
- MOSS, A.; *Mineral. Mag.*, **31**, 407 (1957).
- VAN TASSEL, R.; *Mineral. Mag.*, **31**, 818 (1957).
- MUNNE, W. G. y SCOTT, T. R.; *An. Mineral.*, **51**, 443 (1966).
- DUTRIZAC, J.; *Canad. Mineral.*, **14**, 151 (1976).
- BERMEJO MARTINEZ, F.; *Química Analítica Cuantitativa*, 2ª edición.
- Métodos complexométricos de valoración*. Merck, 3ª edición.
- NAKAMOTO; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic compounds*. 3ª edición (1977).
- ADAMS, D. M.; *Metal-Ligand and Related vibrations*. London (1967).
- WALTER LEVY, L. y QUEMENEUR, E.; *Bull. Soc. Chim.*, **77**, 495 (1967).
- MARGULIS, E. V.; SHOKAREV, M. M.; SAVCHENKO, L. A.; KOPYLOV, N. I. y BEISEKUA, L. I.; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **16**, 392 (1971).